

(54) PRODUCTION OF MEMBER FITTED WITH HARD CARBON FILM

- (11) 1-263277 (A) (43) 19.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-92561 (22) 14.4.1988
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) YUJI ETO(4)
 (51) Int. Cl. C23C16/56, C23C16/26, C23C16/50

PURPOSE: To obtain a member fitted with a hard carbon film and having superior adhesion of the film to the substrate by irradiating a hard carbon film formed on a substrate with IR or UV.

CONSTITUTION: A diamond film as a hard carbon film is formed on a substrate of a WC-Co alloy, etc., by microwave plasma CVD with gaseous CO and H₂ as reactive gases and the diamond film is irradiated by IR or UV. The reaction of the diamond film with the base metal of the substrate proceeds to form the carbide of the base metal and the adhesion of the diamond film is improved by the base metal. When the hard carbon film is formed as a protective film for a cutting tool, the wear, shock and corrosion resistances of the tool can be satisfactorily improved.

(54) ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTION

- (11) 1-263278 (A) (43) 19.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-88048 (22) 12.4.1988
 (71) NIPPON MINING CO LTD (72) TOSHIFUMI YOSHII(4)
 (51) Int. Cl. C23C18/40

PURPOSE: To improve the stability of the title plating soln. and to form a superior plating film by using a cupric salt, a copper complexing agent, alkali hydroxide and a reducing agent as essential components and further adding polyalkylene glycol, a selenium compd., etc.

CONSTITUTION: An electroless copper plating soln. is prep'd. by using a cupric salt such as copper sulfate, a complexing agent such as tartatic acid, alkali hydroxide and a reducing agent such as formaldehyde as essential components and further adding additives including polyalkylene glycol, one or more among dipyrldyl, 1,10-phenanthroline and 2,2'-diquinolyl and a selenium compd. such as selenate. The plating soln. inhibits a self-decomposition reaction, has stability over a long period and can form a plating film having superior smoothness, adhesion and fine luster.

(54) SURFACE-TREATED STEEL MATERIAL

- (11) 1-263279 (A) (43) 19.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-90808 (22) 13.4.1988
 (71) SUMITOMO METAL IND LTD (72) YUKIHIRO YOSHIKAWA(2)
 (51) Int. Cl. C23C22/00

PURPOSE: To improve the resistance of the title steel material to leaving of fingerprints, the adhesion to paint and the corrosion resistance after working by forming a Zn or Zn alloy plating layer on a steel material and a chromate film contg. coarse aq. colloidal silica and fine aq. colloidal silica in a specified ratio on the surface of the plating layer.

CONSTITUTION: A chromating soln. contg. colloidal silica consisting of 40—80wt.% coarse aq. colloidal silica of 40—100 μ m particle size and 60—20wt.% fine aq. colloidal silica of 1—40 μ m particle size in 0.2—5 ratio of SiO₂/CrO₃ is prep'd. The plated surface of a steel material subjected to conventional Zn (or Zn alloy) plating is coated with the chromating soln. and dried to form a chromate film contg. colloidal silica. A steel material having superior resistance to leaving of fingerprints, adhesion to paint and corrosion resistance after working is obt'd.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-263278

⑬ Int. Cl.⁴
C 23 C 18/40

識別記号
庁内整理番号
6686-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 無電解銅めっき液

⑯ 特 願 昭63-88048

⑰ 出 願 昭63(1988)4月12日

⑱ 発 明 者 吉 井 敏 文 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鋳業株式会社
磯原工場内
⑱ 発 明 者 鈴 木 啓 二 郎 東京都港区赤坂1丁目12番32号 日本鋳業株式会社内
⑱ 発 明 者 近 江 俊 次 大阪府高槻市辻子3丁目2番1号 日鋳メタルプレーテ
ィング株式会社技術センター内
⑱ 発 明 者 小 野 義 雄 東京都港区虎ノ門2丁目6番13号 三木虎ノ門ビル 日鋳
メタルプレーティング東京支社内
⑱ 発 明 者 宮 田 進 大阪府高槻市辻子3丁目2番1号 日鋳メタルプレーテ
ィング株式会社技術センター内
⑲ 出 願 人 日本鋳業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

無電解銅めっき液

2. 特許請求の範囲

第2銅塩、銅錯化剤、水酸化アルカリおよび還元剤を主成分とし、これにさらに (A) ポリアルキレングリコール、(B) ジピリジル類、1,10-フェナントロリン類、および2,2'-ジキノリル類から選択された少なくとも1種類および (C) セレン化合物を含むことを特徴とする無電解めっき液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は無電解銅めっき液に関する。

〔従来の技術〕

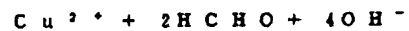
無電解銅めっき液は、第2銅塩、銅錯化剤、還元剤およびpH調整剤を基本浴とするものであるが、このような構成の無電解めっき液から得られた銅めっき皮膜は、一般にもろいため実用上問題があり、このためこのめっき液に各種

の添加剤を用いることが提案されている。

このようなものとして、たとえばジピリジル類、1,10-フェナントロン類および2,2'-ジキノリル類の少なくとも1種と、ポリアルキレングリコールを組合せた添加剤が知られている(特公昭56-27594号公報)。

しかし、これまで提案されている上記添加剤を含む無電解めっき液は、いずれもめっき作業中、めっき面以外への銅の析出があり、まためっき皮膜の平滑性および光沢性の面でも満足のいくものではなかった。

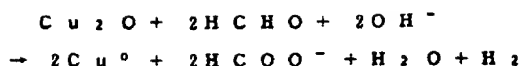
すなわち、めっき面での銅の析出反応は、



であるが、この反応の他に液内反応として、



の反応が起り、この反応で生じたCu₂Oがさらに、



の反応で、銅の粒子を析出し、極端な場合にはめっき液が分解状態を呈することもある。

この分解反応を抑制するため、めっき液にさらに分解防止剤を添加することも公知である。

たとえば、特公昭58-56081号公報には上記添加剤の組合せを用いためっき液にさらにこのような分解防止剤として亜硫酸水素ナトリウムを使用することが開示されている。

しかしながら、このような場合にもめっき作業中、あるいは保存中にもわずかずつ上記の分解反応が進行し、1～2週間後にはめっき槽壁等への銅の析出が著しくなる。そのような状態になった場合には、めっき作業を中断し、めっき液を槽外に抜き出し、析出した銅を剥離液で溶解除去した後、新たにめっき液を調製しなければならなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、こうした実情に鑑み、自己分解反

応を抑制し、安定性を向上せしめ、長期にわたって支障なく使用することができ、しかもすぐれためっき皮膜を形成し得る無電解銅めっき液を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上記課題を解決するため従来より研究を重ねてきたが、上記した添加剤の組合せを使用する無電解銅めっき液において、分解防止剤としてセレン化合物を使用することが有効であることを知見し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、第2銅塩、銅錯化剤、水酸化アルカリおよび還元剤を主成分とし、これにさらに (A)ポリアルキレングリコール、(B)ジビリジル類、1,10-フェナントロリン類、および2,2'-ジキノリル類から選択された少なくとも1種類および (C)セレン化合物を含むことを特徴とする無電解銅めっき液である。

本発明に用いる第2銅塩としては、無電解銅めっき液として使用することが知られているものであればいずれのものでもよく、例えば、硫

酸銅、塩化銅、硝酸銅等が挙げられる。銅錯化剤としては、同様に公知のものを使用することができ、例えば、酒石酸、そのアルカリ金属塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのアルカリ金属塩、ニトリロトリ酢酸、そのアルカリ金属塩、グルコン酸、そのアルカリ金属塩、トリエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラキス-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等が挙げられる。

還元剤としては、同様に無電解銅めっき液に使用されるものとして公知のものが使用できる。たとえばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アルカリ金属ほう素化水素、アルキルアミン・ボラン等を挙げることができる。また、水酸化アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましい。

上記した無電解銅めっき液の主成分に対して本発明においては下記 (A)、(B)、(C) の添加成分が使用される。

(A)ポリアルキレングリコール、

(B)ジビリジル類、1,10-フェナントロリン類、2,2'-ジキノリル類から選択された少なくとも1種、

(C)セレン化合物。

(A)成分としては、平均分子量 200～20,000、好ましくは 400～2000のもので、たとえば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等を例示することができる。

(B)成分のジビリジル類としては、2,2'-ジビリジル、その低級アルキル、フェニル等の置換体、1,10-フェナントロリン類としては1,10-フェナントロリン、その低級アルキル、フェニル等の置換体、2,2'-ジキノリル類としては、2,2'-ジキノリル、その低級アルキル、フェニル等の置換体が用いられる。

本発明に使用する安定剤としての (C) 成分のセレン化合物としては、セレンシアン酸塩、セレン酸塩、亜セレン酸塩、等を挙げることができる。また、セレン化合物は他の安定剤（亜硫

酸水素ナトリウムなど)と共に使用することもできる。

本発明の無電解銅めっき液は、以上の成分から構成されるが、次にその組成について説明する。

第2銅塩は、0.01~0.5 モル/l、好ましくは0.03~0.1 モル/lで用いられ、銅錯化剤は第2銅塩を溶解するに必要な量以上で使用されるが、通常0.01~1 モル/lである。

還元剤は0.01~1 モル/lが適当であり、また水酸化アルカリは、めっき液のpHを11.5以上、好ましくは12.5~13.5に保持するに要する量で用いられる。アルカリ度で表わすと、0.005~1.0 好ましくは0.02~0.3 の範囲に調整するのがよい。

また、上記主成分への添加剤の使用量は、(A)成分が0.01~100ml/l、(B)成分が0.1~300mg/l、(C)成分が0.01~100mg/lである。

(A)成分濃度が0.01ml/lでは、めっき皮膚の平滑性は得られず、100ml/l以上では、銅の

析出速度が低下する。

(B)成分濃度が、0.1mg/l以下では、めっき皮膚が黒味がかって光沢性が悪くなり、100mg/l以上では、銅の析出速度が低下する。

また(C)成分の濃度については、0.01mg/l以下では、液の安定性が、低下し、100mg/l以上では、銅の析出速度が極端に低下する。以上の理由により、(A)、(B)、(C)の添加剤は、前記の濃度範囲にすることが望ましい。

本発明の無電解銅めっき液を使用してめっきを行うにあたっては、めっき液の温度は5~80℃、好ましくは20~50℃に保持することが望ましい。液温が5℃未満では銅の析出速度が低下し、80℃を越えるとめっき面以外での銅の析出が起るためである。めっき作業中のめっき液の攪拌は、とくに必須ではないが、空気吹き込みやポンプで液を循環しながら連続濾過するのが好ましい。また、被めっき物は揺動させることが好ましい。

本発明の無電解銅めっき液を用いてプリント

回路基板等に用いられるプラスチック上へ無電解銅めっきする場合は、銅の析出および密着性を良くするためにクロム酸-硫酸混合溶液によるエッチング処理および銅塩-パラジウム塩混合溶液による触媒処理等の前処理を予めプラスチックへ施してから行うのが望ましい。

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例】

硫酸銅0.05モル/l、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム0.05モル/l、ホルムアルデヒド(37%ホルマリン)0.2モル/lおよびアルカリ度調整用として水酸化ナトリウムを含む溶液に表に示す添加剤類を加えためっき液を1lずつ調合した。

被めっき物には、5×10cmの大きさのプリント配線板に用いられる銅張被覆板(ガラス繊維-エポキシ樹脂基材)およびこの基材より銅箔を硝酸溶液で溶解除去したエポキシ樹脂板を用い、通常の無電解めっきの前処理に用いられる

銅塩-パラジウム塩混合溶液により活性化処理を行ったものを用いた。

前記のめっき液を所定の条件に調整した後、被めっき体を30分間浸漬して、めっきを行った後、めっきの膜厚を重量法により測定した。

その後、めっき液をめっき条件の温度で放置し、液の安定性を観察した。

なお、本発明のめっき皮膚については、非常に平滑で、光沢、密着性のすぐれたものであった。

条 件		実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
条 件 添 加 剤	液温(℃)	25	25	50	50	25	25	25	25	25	25	50
	アルカリ度	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	PEG-600 ^{※1} (g/l)	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10
	2,2'-ジピリジル ^{※2} (mg/l)	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10
	セレン化合物 ^{※3} (mg/l)	1 ^{※2}	1 ^{※2}	1 ^{※3}	1 ^{※3}	1 ^{※3}	1 ^{※3}		1 ^{※2}	1 ^{※2}	10 ^{※4}	10 ^{※4}
30分めっき 後めっき厚 (μm)	エポキシ樹脂上	0.6	0.5	1.6	1.2	0.6	0.5	0.7	0.4	0.3	0.6	1.4
	銅面上	0.2	0.02 以下	0.4	0.1	0.4	0.1	0.8	0.5	0.4	0.5	1.4
めっきの外観		ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	ピンク色	黒赤色	黒赤色	ピンク色	ピンク色
結 晶 状 態 ^{※5}		平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	0.5~2 μm 粒状	平 滑	1~2 μm 塊状	0.5~2 μm 粒状	1~3 μm 塊状
液安定性 ^{※6}	1 日後	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	2 日後	○	○	○	○	○	○	—	○	○	○	△
	1 週間後	○	○	○	○	○	○	—	×	×	×	×
	1 ヶ月後	○	○	○	△	○	○	—	—	—	—	—

※1 PEG-600 : 平均分子量 600のポリエチレングリコール

※2 セレノシアン酸カリウム(KSeCN)

※3 セレン酸ナトリウム(Na_2SeO_4)

※4 比較例ではSe化合物の代りに亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)を用いた

※5 走査型電子顕微鏡で観察した

※6 液安定性 ○印: 異常は認められない

△印: めっき槽底部にわずかに銅の粒子が認められた

×印: 完全に液が分解し、銅がめっき槽底部に析出した

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の無電解銅めっき液は、めっき面以外に銅粒子が析出することがなく、長期間にわたって安定しており、使用寿命が長いものであり、しかもこのめっき液を使用して平滑性、密着性、光沢にすぐれためっき皮膜を形成することができる。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士 小 松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏

代理人 弁理士 加々美 紀雄